

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

TREUIL, Claude
ATOFINA
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet - La Défense 10
F-92091 Paris La Défense Cedex
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL (règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 22.03.2001

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
CT/VN-AM1429

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR00/00382

Date du dépôt international (jour/mois/année)
16/02/2000

Date de priorité (jour/mois/année)
22/02/1999

Déposant
CECA S.A. et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.


4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

 Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Michaleczek, N

Tél. +49 89 2399-7254



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

WO 00/50166
PCT/FR00/00382

CT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

TREUIL, Claude
Elf Atochem S.A.
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet - La Défense 10
F-92091 Paris La Défense Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 31 août 2000 (31.08.00)		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire CT/VN-AM1429			
Demande internationale no PCT/FR00/00382	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 février 2000 (16.02.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 22 février 1999 (22.02.99)	
Déposant CECA S.A. etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
AU,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW
La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
31 août 2000 (31.08.00) sous le numéro WO 00/50166

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un État contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

PCT

REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

09/914034

Date du dépôt international

09/914034

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

 Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
 (12 caractères au maximum) CT/VN-AM1429

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

ADSORBANTS ZEOLITQUES AGGLOMERES LEUR PROCEDE D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS

Cadre n° II DÉPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

CECA S.A.
 4/8, cours Michelet
 92800 PUTEAUX
 FRANCE

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone

01 49 00 80 80

n° de télécopieur

01 49 00 80 87

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

 Cette personne est
 déposant pour :

☐
tous les États
désignés
☒
tous les États désignés sauf
les États-Unis d'Amérique
☐
les États-Unis d'Amérique
seulement
☐
les États indiqués dans
le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

PLEE Dominique
 3, allée du Martin Pêcheur
 64140 LONS
 FRANCE

Cette personne est :

☐

déposant seulement

☒

déposant et inventeur

☐

 inventeur seulement
 (Si cette case est cochée,
 ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

 Cette personne est
 déposant pour :

☐
tous les États
désignés
☐
tous les États désignés sauf
les États-Unis d'Amérique
☒
les États-Unis d'Amérique
seulement
☐
les États indiqués dans
le cadre supplémentaire
☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:

☐

mandataire

☒

représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

TREUIL Claude
 ELF ATOCHEM S.A.
 Département Propriété Industrielle
 Cours Michelet - La Défense 10
 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX - FRANCE

n° de téléphone

01 49 00 77 12

n° de télécopieur

01 49 00 80 87

n° de téléimprimeur

☐

Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1-4, avenue de Bois Préau
92852 RUEIL - MALMAISON
FRANCE

Cette personne est :

- ☒ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :
FR

Domicile (nom de l'État) :
FR

Cette personne est
déposant pour :

☐ tous les États
désignés

☒ tous les États désignés sauf
les États-Unis d'Amérique

☐ les États-Unis d'Amérique
seulement

☐ les États indiqués dans
le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

METHIVIER Alain
25, boulevard Coteaux
92500 RUEIL-MALMAISON
FRANCE

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☒ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :
FR

Domicile (nom de l'État) :
FR

Cette personne est
déposant pour :

☐ tous les États
désignés

☐ tous les États désignés sauf
les États-Unis d'Amérique

☒ les États-Unis d'Amérique
seulement

☐ les États indiqués dans
le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Cette personne est
déposant pour :

☐ tous les États
désignés

☐ tous les États désignés sauf
les États-Unis d'Amérique

☐ les États-Unis d'Amérique
seulement

☐ les États indiqués dans
le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement
☐ déposant et inventeur
☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Cette personne est
déposant pour :

☐ tous les États
désignés

☐ tous les États désignés sauf
les États-Unis d'Amérique

☐ les États-Unis d'Amérique
seulement

☐ les États indiqués dans
le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.

Cadre n° V DÉSIGNATION ATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

Brevet régional

- ☒ **AP** Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ République-Unie de Tanzanie, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ **EA** Brevet eurasien : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT
- ☒ **EP** Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ **OA** Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :

- | | |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE Émirats arabes unis | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Autriche | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan | <input checked="" type="checkbox"/> MA Maroc |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande |
| <input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Danemark | <input checked="" type="checkbox"/> SD Soudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> DM Dominique | <input checked="" type="checkbox"/> SE Suède |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Espagne | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Royaume-Uni | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenade | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambie | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie | <input checked="" type="checkbox"/> TZ République-Unie de Tanzanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie | <input checked="" type="checkbox"/> UG Ouganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël | <input checked="" type="checkbox"/> US États-Unis d'Amérique |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Inde | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Afrique du Sud |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée | Cases réservées pour la désignation d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille : |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée | <input type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | <input type="checkbox"/> |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |

Déclaration concernant les désignations de précaution : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (La confirmation (y compris les taxes) doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

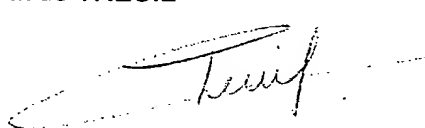
Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITÉ		D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.		
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale :* office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 22 février 1999	99/02151	FRANCE		
(2)				
(3)				

☐ L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) :

* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii)). Voir le cadre supplémentaire.

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE			
Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) : ISA /	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) : Date (jour/mois/année) Numéro Pays (ou office régional) 16 NOVEMBRE 1999 FA 572024 FRANCE		

Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DÉPÔT	
La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant : requête : 4 description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 10 revendications : 2 abrégé : 1 dessins : partie de la description réservée au listage des séquences : Nombre total de feuilles : 17	Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale : 1. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes 2. <input checked="" type="checkbox"/> pouvoir distinct signé 3. <input checked="" type="checkbox"/> copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant : 4. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature 5. <input checked="" type="checkbox"/> document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) : 6. <input type="checkbox"/> traduction de la demande internationale en (langue) : 7. <input type="checkbox"/> indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés 8. <input type="checkbox"/> listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur 9. <input type="checkbox"/> autres éléments (préciser) :
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :	Langue de dépôt de la demande internationale : FRANCAISE

Cadre n° IX SIGNATURE DU DÉPOSANT OU DU MANDATAIRE	
À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.	
Claude TREUIL 	

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale : 3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale : 4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT : 5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus : <input type="checkbox"/> non reçus :
6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.	

Réservé au Bureau international	
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :	

PCT

Pouvoir

(pour une demande internationale déposée en vertu du Traité de coopération en matière de brevets)
(règle 90.4 du PCT)

Le(s) déposant(s) soussigné(s) (Noms à indiquer tels qu'ils figurent dans la requête):

PLEE Dominique

désigne(nt) la personne suivante :

☒ comme mandataire

☐ comme représentant commun

Nom et adresse

(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

TREUIL Claude
ELF ATOCHEM S.A.
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet - La Défense 10
F-92091 PARIS LA DEFENSE Cedex (FR)

pour le(s) représenter

☒ auprès de toutes les administrations internationales compétentes

☐ auprès de l'administration chargée de la recherche internationale

☐ auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

pour ce qui concerne la demande internationale suivante :

**Titre de l'invention : ADSORBANTS ZEOLITQUES LEUR PROCÉDE D'OBTENTION ET
LEURS UTILISATIONS.**

Référence du dossier du déposant ou du mandataire : AM 1429

Numéro de demande internationale (s'il est déjà disponible) :

déposée auprès de l'office suivant INPI (Paris) en sa qualité d'office
récepteur et pour faire ou recevoir des paiements en son (leur) nom

Signature du (des) déposant(s) (S'il y a plusieurs déposants, chacun d'eux doit signer; à côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête ou du présent pouvoir, à quel titre l'intéressé signe) :



PLEE Dominique

Date :

7 février 2000

PCT

Pouvoir

(pour une demande internationale déposée en vertu du Traité de coopération en matière de brevets)
(règle 90.4 du PCT)

Le(s) déposant(s) soussigné(s) (Noms à indiquer tels qu'ils figurent dans la requête):

Institut Français du Pétrole
1 & 4 Avenue de Bois Préau
F-92852 RUEIL-MALMAISON Cedex (FR)

METHIVIER Alain

désigne(nt) la personne suivante :

☒ comme mandataire

☐ comme représentant commun

Nom et adresse

(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

TREUIL Claude
ELF ATOCHEM S.A.
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet - La Défense 10
F-92091 PARIS LA DEFENSE Cedex (FR)

pour le(s) représenter

☒ auprès de toutes les administrations internationales compétentes

☐ auprès de l'administration chargée de la recherche internationale

☐ auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

pour ce qui concerne la demande internationale suivante :

**Titre de l'invention : ADSORBANTS ZEOLITQUES LEUR PROCÉDE D'OBTENTION ET
LEURS UTILISATIONS**

Référence du dossier du déposant ou du mandataire : AM 1429

Numéro de demande internationale (s'il est déjà disponible) :

déposée auprès de l'office suivant INPI (Paris) en sa qualité d'office
récepteur et pour faire ou recevoir des paiements en son (leur) nom

Signature du (des) déposant(s) (S'il y a plusieurs déposants, chacun d'eux doit signer; à côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête ou du présent pouvoir, à quel titre l'intéressé signe) :

IFP

METHIVIER Alain

Date :

7 février 2000

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT D'UN CHANGEMENT

(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

TREUIL, Claude
ATOFINA
Département Propriété Industrielle
Cours Michelet - La Défense 10
F-92091 Paris La Défense Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 11 octobre 2000 (11.10.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire CT/VN-AM1429	
Demande internationale no PCT/FR00/00382	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 février 2000 (16.02.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:									
<input type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur <input checked="" type="checkbox"/> le mandataire <input type="checkbox"/> le représentant commun								
Nom et adresse TREUIL, Claude Elf Atochem S.A. Département Propriété Industrielle Cours Michelet - La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE	<table border="1"> <tr> <td>Nationalité (nom de l'Etat)</td> <td>Domicile (nom de l'Etat)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">no de téléphone 01 49 00 77 12</td> </tr> <tr> <td colspan="2">no de télécopieur 01 49 00 80 87</td> </tr> <tr> <td colspan="2">no de téléimprimeur</td> </tr> </table>	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)	no de téléphone 01 49 00 77 12		no de télécopieur 01 49 00 80 87		no de téléimprimeur	
Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)								
no de téléphone 01 49 00 77 12									
no de télécopieur 01 49 00 80 87									
no de téléimprimeur									
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:									
<input type="checkbox"/> la personne <input checked="" type="checkbox"/> le nom <input type="checkbox"/> l'adresse <input type="checkbox"/> la nationalité <input type="checkbox"/> le domicile									
Nom et adresse TREUIL, Claude ATOFINA Département Propriété Industrielle Cours Michelet - La Défense 10 F-92091 Paris La Défense Cedex FRANCE	<table border="1"> <tr> <td>Nationalité (nom de l'Etat)</td> <td>Domicile (nom de l'Etat)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">no de téléphone 01 49 00 77 12</td> </tr> <tr> <td colspan="2">no de télécopieur 01 49 00 80 87</td> </tr> <tr> <td colspan="2">no de téléimprimeur</td> </tr> </table>	Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)	no de téléphone 01 49 00 77 12		no de télécopieur 01 49 00 80 87		no de téléimprimeur	
Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)								
no de téléphone 01 49 00 77 12									
no de télécopieur 01 49 00 80 87									
no de téléimprimeur									
3. Observations complémentaires, le cas échéant:									
4. Une copie de cette notification a été envoyée:									
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices désignés concernés								
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés								
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:								

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Fiona DOHERTY no de téléphone (41-22) 338.83.38
--	---

TRAITE D'OPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 12 octobre 2000 (12.10.00)	
Demande internationale no PCT/FR00/00382	Référence du dossier du déposant ou du mandataire CT/VN-AM1429
Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 février 2000 (16.02.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 22 février 1999 (22.02.99)
Déposant PLEE, Dominique etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

26 juillet 2000 (26.07.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Fiona DOHERTY no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire CT/VN-AM1429	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/00382	Date du dépôt international (jour/mois/année) 16/02/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 22/02/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J20/18		
Déposant CECA S.A. et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 26/07/2000	Date d'achèvement du présent rapport 22.03.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Jourdan, A N° de téléphone +49 89 2399 8349 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/00382

I. Bas du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

Description, pages:

1-10 version initiale

Revendications, N°:

1-17 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n^{os} :
- ☐ des dessins, feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00382

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-17
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-17
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-17
	Non : Revendications

**2. Citations et explications
voir feuille séparée**

V.

1. Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: US-A-3 960 774 (D.H. ROSBACK) 1 juin 1976 (1976-06-01)
- D2: FR-A-2 767 524 (CECA) 26 février 1999 (1999-02-26)
- D3: EP-A-0 893 157 (CECA) 27 janvier 1999 (1999-01-27)
- D4: FR-A-2 766 475 (CECA) 29 janvier 1999 (1999-01-29)
- D5: EP-A-0 531 191 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 mars 1993 (1993-03-10)
- D6: EP-A-0 154 855 (UNION SHOWA) 18 septembre 1985 (1985-09-18)
- D7: US-A-3 558 730 (R.W. NEUZIL) 26 janvier 1971 (1971-01-26) cité dans la demande
- D8: US-A-5 149 887 (H.A. ZINNEN) 22 septembre 1992 (1992-09-22) cité dans la demande
- D9: US-A-5 849 981 (S. KULPRATHIPANJA) 15 décembre 1998 (1998-12-15)
- D10: EP-A-0 115 068 (UNION CARBIDE CORPORATION) 8 août 1984 (1984-08-08) cité dans la demande
- D11: EP-A-0 137 063 (UNION CARBIDE CORPORATION) 17 avril 1985 (1985-04-17) cité dans la demande
- D12: US-A-4 642 397 (H.A. ZINNEN) 10 février 1987 (1987-02-10) cité dans la demande
- D13: US-A-3 119 660 (UNION CARBIDE CORPORATION) 28 janvier 1964

2. L'objet des revendications 1-17 n'implique pas une activité inventive selon article 33(3) PCT.

2.1 D1 est considéré comme l'art antérieur le plus proche. D1 divulgue un adsorbant zéolitique aggloméré à base de zéolite X de rapport Si/Al de $1,25 \pm 0,25$. Les sites cationiques échangeables sont essentiellement complètement occupés soit par du baryum soit par du baryum et du potassium dans un rapport de masse de 1.5 à 200. "Échangés essentiellement complètement" signifie moins de 2% et de préférence moins de 1% de masse de sodium dans la zéolite. La zéolite est agglomérée avec un liant inerte comme de la silice ou de l'alumine amorphe. La perte au feu mesurée à 900°C est comprise entre 5.0 à 7.0 %. L'adsorbant est

utilisé dans un procédé de séparation de para-xylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques soit en phase liquide soit en phase vapeur en présence d'un agent désorbant. Le procédé est exécuté dans un lit mobile contre-courant simulé. (Voir D1: revendications 1,4,5; colonne 1, lignes 13-19; colonne 2, lignes 42-43, ligne 55; colonne 3, ligne 2, lignes 44-48; colonne 6, ligne 15, lignes 42-53; colonne 7, lignes 11-13; colonne 8, lignes 35-38; colonne 9, lignes 46-48; colonne 11, tableau 3.)

Par conséquent, l'objet des revendications 1-4,8-10 et 12-13 ne se distingue que de l'art antérieur D1 parce que le volume de Dubinin n'est pas divulgué dans D1. Le volume de Dubinin est un paramètre qui décrit le volume microporeux. Il est évident qu'une augmentation du volume microporeux résulte dans une capacité d'adsorption élevée et conséquemment dans une meilleure productivité de l'adsorbant. Il est connu de l'art antérieur D13, D3 et D4 qu'on peut améliorer la capacité d'adsorption si on prépare l'aggloméré en utilisant un mélange d'une zéolite et une argile zeolitisable qui peut être transformé avec un traitement alcalin dans une zéolite. (Voir D3, page 3, lignes 3-16, page 4, lignes 1-5; D4, page 1, lignes 19-36, page 2, ligne 31- page 3, ligne 6; D13, revendications 12,14; colonne 2, ligne 66 - colonne 3, ligne 17; colonne 13, ligne 1-3) Une caractérisation d'une telle modification des agglomérés par un paramètre, qui en outre n'est pas habituel dans l'art antérieur, ne peut pas impliquer une activité inventive.

- 2.2 Le procédé d'obtention des adsorbants des revendications 1-7 n'implique pas non plus une activité inventive. Les étapes a) et b) sont connues de D13, et avec la seule différence, qu'on a utilisé une zéolite LSX, également de D4 ou D3. (Voir D4: revendication 1, D3: revendication 1, D13: revendication 12-14, colonne 13, ligne 1-3). Les étapes c) à e) sont connues par exemple de D1, colonne 8, ligne 39 - colonne 9, ligne 38. Il est évident que l'homme de métier combine l'enseignement du document D1 et l'un des documents D3, D4 ou D13 pour arriver à un adsorbant à base de zéolite X échangée avec du baryum et ayant un volume microporeux augmenté.
- 2.3 La caractéristique de la revendication 11 est connue pour le même procédé de D5, page 4, ligne 58.

- 2.4 Utilisation des agglomérats, comprenant des zéolites X échangées avec du baryum ou du baryum et du potassium et un liant inerte, pour les procédés de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques, les procédés de séparation de sucres, les procédés de séparation d'alcools polyhydriques, les procédés de séparation d'isomères de toluène substitué et les procédés de séparation des crésols est connue dans l'art antérieur (Voir D1, D5, D7, D8, D9, D10, D11 and D12). L'utilisation d'un adsorbant avec une capacité d'adsorption augmentée dans ces procédés n'implique pas une activité inventive.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference CT/VN-AM1429	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00382	International filing date (day/month/year) 16 February 2000 (16.02.00)	Priority date (day/month/year) 22 February 1999 (22.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 20/18		
Applicant CECA S.A.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
FEB 08 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 26 July 2000 (26.07.00)	Date of completion of this report 22 March 2001 (22.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/00382

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-10 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-17 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 00/00382

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-17	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

- D1: US-A-3 960 774 (D.H. ROSBACK) 1 June 1976 (1976-06-01)
- D2: FR-A-2 767 524 (CECA) 26 February 1999 (1999-02-26)
- D3: EP-A-0 893 157 (CECA) 27 January 1999 (1999-01-27)
- D4: FR-A-2 766 475 (CECA) 29 January 1999 (1999-01-29)
- D5: EP-A-0 531 191 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 March 1993 (1993-03-10)
- D6: EP-A-0 154 855 (UNION SHOWA) 18 September 1985 (1985-09-18)
- D7: US-A-3 558 730 (R.W. NEUZIL) 26 January 1971 (1971-01-26) cited in the application
- D8: US-A-5 149 887 (H.A. ZINNEN) 22 September 1992 (1992-09-22) cited in the application
- D9: US-A-5 849 981 (S. KULPRATHIPANJA) 15 December 1998 (1998-12-15)
- D10: EP-A-0 115 068 (UNION CARBIDE CORPORATION) 8 August 1984 (1984-08-08) cited in the application
- D11: EP-A-0 137 063 (UNION CARBIDE CORPORATION) 17

April 1985 (1985-04-17) cited in the application
D12:US-A-4 642 397 (H.A. ZINNEN) 10 February 1987
(1987-02-10) cited in the application
D13:US-A-3 119 660 (UNION CARBIDE CORPORATION) 28
January 1964

2. The subject matter of Claims 1-17 does not involve an inventive step according to PCT Article 33(3).
3. D1 is considered to be the closest prior art. D1 discloses an agglomerated zeolitic adsorbent based on an X zeolite with an Si/Al ratio of 1.25 ± 0.25 . The exchangeable cationic sites are essentially completely occupied either by barium or by barium and potassium in a weight ratio of 1.5 to 200. "essentially completely exchanged" means less than 2% and preferably less than 1% by weight of sodium in the zeolite. The zeolite is agglomerated with an inert binding material such as amorphous silica or alumina. The loss on ignition measured at 900°C is between 5.0 and 7.0%. The adsorbent is used in a method for separating para-xylene from C₈ aromatic isomer cuts either in the liquid phase or in the vapor phase in the presence of a desorbent. The method is carried out in a simulated counter-current mobile bed. (See D1: Claims 1, 4, 5; column 1, lines 13-19; column 2, lines 42-43, line 55; column 3, line 2, lines 44-48; column 6, line 15, lines 42-53; column 7, lines 11-13; column 8, lines 35-38; column 9, lines 46-48; column 11, Table 3.)

Therefore, the subject matter of Claims 1-4, 8-10 and 12-13 does not differ from the prior art document D1 because the Dubinin volume is not

disclosed in D1. The Dubinin volume is a parameter that describes the microporous volume. It is obvious that an increase in the microporous volume results in an increased adsorption capacity and, consequently, in improved adsorbent productivity. It is known from the prior art documents D13, D3 and D4 that the adsorption capacity can be improved if the agglomerate is prepared by using a mixture of a zeolite and a zeolitizable clay that can be transformed with an alkaline treatment in a zeolite. (See D3, page 3, lines 3-16, page 4, lines 1-5; D4, page 1, lines 19-36, page 2, line 31 to page 3, line 6; D13, Claims 12, 14; column 2, line 66 to column 3, line 17; column 13, lines 1-3.) A characterization of such a modification of the agglomerates by a parameter, which, moreover, is not standard in the prior art, cannot involve an inventive step.

2.2 The method for obtaining the adsorbents of Claims 1-7 also does not involve an inventive step. Steps (a) and (b) are known from D13, with the single difference being the use of an LSX zeolite; the same applies to D4 or D3. (See D4: Claim 1, D3: Claim 1, D13: Claims 12-14, column 13, lines 1-3). The steps (c) to (e) are known, for example, from D1, column 8, line 39 to column 9, line 38. It is obvious that a person skilled in the art could combine the teaching of document D1 with one of documents D3, D4 or D13 to obtain an adsorbent based on an X zeolite exchanged with barium and having an increased microporous volume.

2.3 The feature of Claim 11 is known for the same method from D5, page 4, line 58.

2.4 The use of agglomerates, including X zeolites exchanged with barium or barium and potassium and an inert binding material, for the methods for recovering para-xylene from C₈ aromatic isomer cuts, the methods for separating sugars, the methods for separating polyhydric alcohols, the methods for separating substituted toluene isomers and the methods for separating cresols is known in the prior art (see D1, D5, D7, D8, D9, D10, D11 and D12). The use of an adsorbent with an increased adsorption capacity in said methods does not involve an inventive step.

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire CT/VN-AM1429	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00382	Date du dépôt international(jour/mois/année) 16/02/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 22/02/1999
Déposant CECA S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☐ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Depôt International No
P. 00/00382

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7	B01J20/18	C07C7/13	C07C15/08	C07C15/02	C07C37/82
	C07H1/06	C07C29/76	C07C201/16	C07C209/86	C07C211/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 960 774 A (D.H. ROSBACK) 1 juin 1976 (1976-06-01) colonne 7, ligne 11 - ligne 13 colonne 3, ligne 45 - ligne 48 colonne 9, ligne 46 - ligne 48 colonne 7, ligne 30 - ligne 52 colonne 2, ligne 42 - ligne 45; revendication 1	1-4, 8-10, 12, 13
P, X	FR 2 767 524 A (CECA) 26 février 1999 (1999-02-26) page 2, ligne 31 - page 3; revendication 3 page 3, ligne 16 - ligne 17 page 3, ligne 23 - page 4, ligne 8 page 5, ligne 20 - page 6, ligne 6 page 7, ligne 22 - page 8, ligne 11 -/-	1-8, 12, 13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, K

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 893 157 A (CECA) 27 janvier 1999 (1999-01-27) revendications 1-3 ----	5,7
A	FR 2 766 475 A (CECA) 29 janvier 1999 (1999-01-29) revendications 1-3 ----	5,7
A	EP 0 531 191 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 mars 1993 (1993-03-10) page 5, ligne 34 -page 6, ligne 7; revendications 1-3 ----	8-13
A	EP 0 154 855 A (UNION SHOWA) 18 septembre 1985 (1985-09-18) page 6, ligne 15 - ligne 32; revendication 2 ----	1-6
A	US 3 558 730 A (R.W. NEUZIL) 26 janvier 1971 (1971-01-26) cité dans la demande colonne 4, ligne 70 - ligne 75 colonne 5, ligne 58 -colonne 6, ligne 32 colonne 4, ligne 52 - ligne 60 ----	1,5, 8-10,12, 13
A	US 5 149 887 A (H.A. ZINNEN) 22 septembre 1992 (1992-09-22) cité dans la demande colonne 4, ligne 7 -colonne 5, ligne 27; revendication 1 ----	1,17
A	US 5 849 981 A (S. KULPRATHIPANJA) 15 décembre 1998 (1998-12-15) colonne 4, ligne 18 - ligne 22 colonne 4, ligne 43 -colonne 5, ligne 31 ----	1-4,8-10
A	EP 0 115 068 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 8 août 1984 (1984-08-08) cité dans la demande page 20, ligne 10 page 7, ligne 6 - ligne 35; revendication 1 page 8, ligne 32 - ligne 36 ----	1,3,14
A	EP 0 137 063 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 17 avril 1985 (1985-04-17) cité dans la demande revendication 1 ----	1,15
A	US 4 642 397 A (H.A. ZINNEN) 10 février 1987 (1987-02-10) cité dans la demande revendications 1,4 -----	1,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info on patent family members

International Application No

P R 00/00382

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3960774	A	01-06-1976	US 3878127 A	15-04-1975
			DE 2420304 A	14-11-1974
			FR 2227889 A	29-11-1974
			GB 1466577 A	09-03-1977
			JP 1008912 C	26-08-1980
			JP 50027790 A	22-03-1975
			JP 54042358 B	13-12-1979
			US 3878129 A	15-04-1975
			US 3894109 A	08-07-1975
			US 3969276 A	13-07-1976
FR 2767524	A	26-02-1999	AU 9076898 A	16-03-1999
			WO 9910096 A	04-03-1999
EP 893157	A	27-01-1999	FR 2766476 A	29-01-1999
			CA 2242621 A	22-01-1999
			CN 1211468 A	24-03-1999
			JP 11076810 A	23-03-1999
FR 2766475	A	29-01-1999	AU 8634998 A	16-02-1999
			CN 1234782 T	10-11-1999
			CZ 9901008 A	15-12-1999
			EP 0932581 A	04-08-1999
			WO 9905063 A	04-02-1999
			PL 332286 A	30-08-1999
EP 531191	A	10-03-1993	FR 2681066 A	12-03-1993
			FR 2693186 A	07-01-1994
			FR 2693187 A	07-01-1994
			CA 2077635 A	06-03-1993
			CN 1072922 A, B	09-06-1993
			DE 69202944 D	20-07-1995
			DE 69202944 T	02-11-1995
			DK 531191 T	13-11-1995
			ES 2076017 T	16-10-1995
			JP 5201886 A	10-08-1993
			NO 177386 B	29-05-1995
			US 5401476 A	28-03-1995
			US 5629467 A	13-05-1997
			US 5922924 A	13-07-1999
			US 5284992 A	08-02-1994
EP 154855	A	18-09-1985	JP 1740545 C	15-03-1993
			JP 4027900 B	13-05-1992
			JP 60179134 A	13-09-1985
			AT 105538 T	15-05-1994
			CA 1231931 A	26-01-1988
			DE 3587819 D	16-06-1994
			DE 3587819 T	18-08-1994
			US 4765808 A	23-08-1988
			ZA 8501403 A	27-11-1985
US 3558730	A	26-01-1971	BE 734798 A	01-12-1969
			CH 528453 A	30-09-1972
			CS 184752 B	15-09-1978
			DE 1931519 A	12-02-1970
			DK 133333 B	03-05-1976
			ES 368700 A	01-05-1971

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00382

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3558730	A		FI 51339 B	31-08-1976
			FI 376674 A,B,	27-12-1974
			FR 2011549 A	06-03-1970
			GB 1236369 A	23-06-1971
			IL 32417 A	28-09-1972
			JP 49028181 B	24-07-1974
			JP 59020648 B	15-05-1984
			NL 6909558 A,B	30-12-1969
			NO 127749 B	13-08-1973
			OA 3081 A	15-12-1970
			SE 343570 B	13-03-1972
			YU 161469 A,B	31-08-1975
US 5149887	A	22-09-1992	EP 0587949 A	23-03-1994
			JP 6100483 A	12-04-1994
			DE 69215371 D	02-01-1997
			DE 69215371 T	15-05-1997
US 5849981	A	15-12-1998	US 5495061 A	27-02-1996
EP 115068	A	08-08-1984	US 4516566 A	14-05-1985
			AT 23365 T	15-11-1986
			CA 1202623 A	01-04-1986
			DE 3367415 D	11-12-1986
			FI 834857 A,B,	01-07-1984
			JP 1405983 C	27-10-1987
			JP 59159791 A	10-09-1984
			JP 62011600 B	13-03-1987
			US 4591388 A	27-05-1986
EP 137063	A	17-04-1985	AT 28443 T	15-08-1987
			DE 3372609 D	27-08-1987
US 4642397	A	10-02-1987	NONE	

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁷ : B01J 20/18, C07C 7/13, 15/08, 15/02, 37/82, C07H 1/06, C07C 29/76, 201/16, 209/86, 211/50</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/50166 (43) Date de publication internationale: 31 août 2000 (31.08.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00382 (22) Date de dépôt international: 16 février 2000 (16.02.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/02151 22 février 1999 (22.02.99) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): CECA S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). IN- STITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1-4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PLEE, Dominique [FR/FR]; 3, allée du Martin Pêcheur, F-64140 Lons (FR). METHIVIER, Alain [FR/FR]; 25, boulevard Coteaux, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). (74) Représentant commun: TREUIL, Claude; Elf Atochem S.A., Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: AGGLOMERATED ZEOLITIC ADSORBENTS, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USES THEREOF (54) Titre: ADSORBANTS ZEOLITQUES AGGLOMERES LEUR PROCEDE D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS (57) Abstract The invention concerns agglomerated zeolitic adsorbents based on zeolite X with Si/Al ratio such that $1.15 < Si/Al \leq 1.5$ whereof at least 90 % of the exchangeable cationic sites of the zeolite X are occupied either by barium ions alone or by barium ions and potassium ions and inert binder, whereof the Dubinin volume is not less than $0.240 \text{ cm}^3/\text{g}$. Said adsorbents can be obtained by agglomerating zeolite powder with a binder followed by zeolitization of the binder, exchanging zeolite ions with barium (and potassium) ions and activating the resulting exchanged adsorbents. Said adsorbents are particularly suitable for adsorbing paraxylene contained in C_8 aromatic hydrocarbon cuts in liquid phase in processes of the simulated mobile bed type but also for separating sugars, polyhydric alcohols, cresols, substituted toluene isomers. (57) Abrégé La présente invention concerne des adsorbants zéolitiques agglomérés à base de zéolite X de rapport Si/Al tel que $1,15 < Si/Al \leq 1,5$ dont au moins 90 % des sites cationiques échangeables de la zéolite X sont occupés soit par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium et de liant inerte, dont le volume de Dubinin est supérieur ou égal à $0,240 \text{ cm}^3/\text{g}$. On peut les obtenir en agglomérant de la poudre de zéolite avec un liant suivi de la zéolitisation du liant, l'échange des ions de la zéolite par des ions baryum (et potassium) et l'activation des adsorbants ainsi échangés. Ces adsorbants sont particulièrement adaptés pour l'adsorption du paraxylène contenu dans des coupes d'hydrocarbures aromatiques en C_8 en phase liquide dans les procédés de type lit mobile simulé mais aussi pour la séparation des sucres, des alcools polyhydriques, des crésols, des isomères de toluène substitué.</p>		

Rec'd PCT/PTO
22 AUG 2001

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

DESCRIPTIONADSORBANTS ZEOLITQUES AGGLOMERES LEUR PROCEDE D'OBTENTION
ET LEURS UTILISATIONS

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 Le domaine de l'invention est celui des adsorbants zéolitiques agglomérés à base de zéolite X échangée au baryum ou à base de zéolite X échangée au baryum et au potassium.

TECHNIQUE ANTERIEURE

- 10 L'art antérieur a reconnu que les adsorbants constitués de zéolites X ou Y échangées au moyen d'ions tels que baryum, potassium ou strontium, seuls ou en mélange, sont efficaces pour adsorber sélectivement le paraxylène dans un mélange contenant au moins un autre isomère aromatique en C₈. Les brevets US 3.558.730, US 3.558.732, US 3.626.020 et US 3.663.638 divulguent des adsorbants comprenant des aluminosilicates échangés par du baryum et du potassium qui
15 séparent efficacement le paraxylène d'un mélange d'isomères aromatiques en C₈.

- US 3.878.127 décrit une méthode de préparation d'adsorbants destinés à la séparation des xylènes qui consiste à traiter dans la soude à chaud des agglomérés (zéolite X +liant) de rapport Na₂O/Al₂O₃ strictement inférieur à 0,7 afin de remplacer les cations échangeables de la zéolite (tels que protons ou cations du Groupe IIA)
20 par du sodium préalablement à un échange baryum ou baryum+potassium, l'échange préalable au sodium permettant à une plus grande quantité d'ions baryum ou baryum+ potassium d'être ajoutés à la structure zéolitique.

- Ces adsorbants sont utilisés comme agents d'adsorption dans les procédés en phase liquide, de préférence de type contre-courant simulé similaires à ceux
25 décrits dans US 2,985,589, qui s'appliquent entre autres aux coupes de C₈ aromatiques issues, par exemple, des procédés de dialkylolation du benzène, dans les procédés en phase gazeuse.

Les zéolites X échangées au baryum ont de nombreuses autres applications en tant qu'agents d'adsorption parmi lesquelles on peut citer :

- 30 * la séparation de sucres, voir par exemple EP 115.631, EP 115.068,
* la séparation d'alcools polyhydriques (EP 137.063),
* la séparation d'isomères de toluène substitué US 4.642.397 (nitrotoluène),
US 4.940.548 (diéthyltoluène), US 4.633.018 (toluènediamine)
* la séparation des crésols (US 5.149.887).

- 35 Dans les références listées ci-dessus, les adsorbants zéolitiques se présentent sous forme de poudre ou sous forme d'agglomérés constitués majoritairement de zéolite et d'au moins 15 à 20 % en poids de liant inerte et dont le

volume de Dubinin mesuré par adsorption d'azote à 77 °K après dégazage sous vide à 300 °C pendant 16 heures est inférieur à 0,230 cm³/g.

La synthèse des zéolites X s'effectuant principalement par nucléation et cristallisation de gels de silicoaluminates, on obtient des poudres dont l'emploi à l'échelle industrielle est particulièrement malaisé (pertes de charges importantes lors des manipulations des poudres) et l'on préfère les formes agglomérées granulaires. Ces agglomérés, qu'ils soient sous forme de plaquettes, de billes ou d'extrudés, sont couramment constitués d'une poudre de zéolite, qui constitue l'élément actif et d'un liant destiné à assurer la cohésion des cristaux sous forme de grains. Ce liant n'a aucune propriété adsorbante, sa fonction étant de conférer au grain une résistance mécanique suffisante pour résister aux vibrations et aux mouvements auxquels il est soumis au cours de ses divers emplois. Les agglomérés sont préparés par empâtage de poudre de zéolite avec une pâte argileuse, dans des proportions de l'ordre de 80 à 85 % de poudre de zéolite pour 20 à 15 % de liant, puis mise en forme en billes, plaquettes ou extrudés, et traitement thermique à haute température pour cuisson de l'argile et réactivation de la zéolite, l'échange au baryum pouvant être effectué soit avant soit après l'agglomération de la zéolite pulvérulente avec le liant. Le résultat en est des corps zéolitiques dont la granulométrie est de quelques millimètres, et qui, si le choix du liant et la granulation sont faits dans les règles de l'art, présentent un ensemble de propriétés satisfaisantes, en particulier de porosité, de résistance mécanique, de résistance à l'abrasion. Cependant, les propriétés d'adsorption sont évidemment réduites dans le rapport de la poudre active à la poudre et son liant inerte d'agglomération.

Divers moyens ont été proposés pour pallier cet inconvénient du liant d'être inerte quant aux performances adsorbantes, parmi lesquels, la transformation du liant, pour tout ou partie, en zéolite. Cette opération s'effectue facilement lorsqu'on utilise des liants de la famille de la kaolinite, préalablement calcinés à des températures comprises entre 500°C et 700°C. Une variante consiste à mouler des grains de kaolin et à les zéolitiser : son principe est exposé dans "ZEOLITE MOLECULAR SIEVES" de D.W. BRECK, John Wiley and Sons, NEW YORK. Cette technologie a été appliquée avec succès à l'obtention de grains de zéolite A ou X, constitués jusqu'à 95 % en poids de la zéolite elle-même et d'un résiduel de liant non transformé (voir à cet effet US 3.119.660), l'ajout d'une source de silice étant recommandé lorsque l'on veut obtenir une zéolite X ("ZEOLITE MOLECULAR SIEVES", BRECK, p. 320).

FLANK et collaborateurs montrent dans US 4.818.508 que l'on peut préparer des agglomérés à base de zéolite A, X ou Y par digestion de préformes d'argile réactive (obtenue par traitement thermique d'argile non-réactive -telle que halloysite

ou kaolinite- dont au moins 50 % en poids se présente sous forme de particules de granulométrie comprise entre 1,5 et 15 μm de préférence en présence d'agent porogène) avec un oxyde de métal alcalin. Les exemples relatifs à la synthèse d'agglomérés à base de zéolite X montrent qu'il est nécessaire d'ajouter une source de silice, ce qui n'est pas le cas pour préparer des agglomérés à base de zéolite A.

JP-05163015 (Tosoh Corp.) enseigne que l'on peut former des grains de zéolite X à rapport Si/Al faible, inférieur à 1,25, en mélangeant une poudre de zéolite LSX de rapport Si/Al = 1,25 avec du kaolin, de la potasse, de la soude et de la carboxyméthylcellulose. On met en forme par extrusion. Les grains ainsi obtenus sont séchés, calcinés à 600°C pendant 2 heures puis immergés dans une solution de soude et de potasse à 40°C pendant 2 jours.

Ces deux documents enseignent que l'on peut préparer des solides résistants mécaniquement. Néanmoins, les procédés associés sont lourds et pèchent, soit par la durée excessive de réaction, soit par le nombre d'étapes mises en jeu. On peut craindre, d'autre part, que le traitement thermique tel que revendiqué dans JP 05-163015, après l'étape de mise en forme, ne contribue à l'amorphisation du grain et que la digestion caustique qui suit ait pour objet de le recristalliser, ce qui expliquerait la lenteur du procédé.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet des adsorbants zéolitiques agglomérés à base de zéolite X de rapport Si/Al tel que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ dont au moins 90 % des sites cationiques échangeables de la zéolite X sont occupés soit par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par baryum+potassium (le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum (et le potassium)) et de liant inerte, caractérisés en ce que leur volume de Dubinin mesuré par adsorption d'azote à 77 °K après dégazage sous vide à 300 °C pendant 16 heures est supérieur ou égal à 0,240 cm^3/g et de préférence supérieur ou égal à 0,245 cm^3/g .

L'invention concerne également un procédé de préparation de ces agglomérés qui comprend les étapes suivantes :

- a/ agglomération de poudre de zéolite X avec un liant contenant au moins 80 % en poids d'argile zéolitisable et mise en forme, puis séchage et calcination,
- b/ zéolitisation du liant par action d'une solution alcaline,
- c/ remplacement d'au moins 90 % des sites échangeables de la zéolite X par du baryum, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,

- d/ éventuellement remplacement d'au plus 33 % des sites échangeables de la zéolite X par du potassium, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,
- e/ activation.

5 L'agglomération et la mise en forme (étape a/) peuvent être réalisées selon toutes les techniques connues de l'homme de l'art, telles que extrusion, compactage, agglomération. Le liant d'agglomération mis en oeuvre à l'étape a/ contient au moins 80 % en poids d'argile zéolitisable et peut également contenir d'autres liants minéraux tels que bentonite, attapulgite, et des additifs destinés par exemple à faciliter l'agglomération ou à améliorer le durcissement des agglomérés formés.

10 L'argile zéolitisable appartient à la famille de la kaolinite, de l'halloysite, de la nacrite ou de la dickite. On utilise en général le kaolin. La calcination qui suit le séchage est menée à une température en général comprise entre 500 et 600°C.

15 La zéolitisation du liant (étape b/) est pratiquée par immersion de l'aggloméré dans une liqueur alcaline, par exemple soude ou mélange de soude et de potasse dont la concentration est de préférence supérieure à 0,5 M. On opère de préférence à chaud, un travail à plus haute température que la température ambiante, typiquement à des températures de l'ordre de 80-100 °C, améliorant la cinétique du processus et réduisant les durées d'immersion. On obtient ainsi aisément des zéolitisations d'au moins 50% du liant. On procède ensuite à un lavage à l'eau suivi d'un séchage.

20 L'échange au baryum des cations de la zéolite (étape c/) s'effectue par mise en contact des agglomérés issus de l'étape b/ (ou d/) avec un sel de baryum, tel que BaCl_2 , en solution aqueuse à une température comprise entre la température ambiante et 100 °C, et de préférence comprise entre 80 et 100 °C. Pour obtenir rapidement un taux d'échange en baryum élevé, i-e supérieur à 90 %, on préfère opérer avec un large excès de baryum par rapport aux cations de la zéolite que l'on souhaite échanger, typiquement tel que le rapport $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ soit de l'ordre de 10 à 12 en procédant par échanges successifs de façon à atteindre le taux d'échange visé minimum d'au moins 90 % et de préférence d'au moins 95%. Dans tout le texte les taux d'échange sont calculés en équivalent et non en molarité.

30 L'échange éventuel au potassium (étape d/)) peut être pratiqué avant ou après l'échange au baryum (étape c/); il est également possible d'agglomérer de la poudre de zéolite X contenant déjà des ions potassium.

35 L'activation (étape e/) est la dernière étape de l'obtention des adsorbants selon l'invention. Elle a pour but de fixer la teneur en eau, plus simplement la perte au feu de l'adsorbant dans des limites optimales. On procède en général par activation thermique qu'on exécute préférentiellement entre 200 et 300°C.

L'invention concerne également les utilisations des adsorbants zéolitiques décrits ci-dessus comme agents d'adsorption susceptibles de remplacer avantageusement les agents d'adsorption décrits dans la littérature à base de zéolite X échangée au baryum ou à base de zéolite X échangée au baryum et potassium et notamment dans les utilisations listées ci-dessous :

- * la séparation des isomères aromatiques en C₈ et notamment des xylènes,
- * la séparation de sucres,
- * la séparation d'alcools polyhydriques,
- * la séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine,
- * la séparation des crésols.

L'invention concerne notamment un perfectionnement de procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques consistant à utiliser comme agent d'adsorption du p-xylène un adsorbant zéolitique selon l'invention mis en œuvre dans de procédés en phase liquide mais aussi en phase gazeuse.

On peut ainsi séparer le produit désiré par chromatographie liquide d'adsorption préparative (en batch), avantageusement en lit mobile simulé, c'est-à-dire à contre-courant simulé ou à co-courant simulé, et plus particulièrement à contre-courant simulé.

Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption de type contre-courant simulé sont en général les suivantes :

	nombre de lits	6 à 30
	nombre de zones	au moins 4
25	température	100 à 250°C,
	de préférence	150 à 190 °C
	pression	0,2 à 3 MPa
	rapport des débits désorbant sur charge	1 à 2,5
	(par exemple 1,4 à 1,8 pour une unité d'adsorption seule (stand alone)	
30	et 1,1 à 1,4 pour une unité d'adsorption combinée à une unité de cristallisation)	
	taux de recyclage	3,5 à 12,
	de préférence	4 à 6

On pourra se référer aux brevets US 2.985.589, US 5.284.992 et US 5.629.467.

Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption à co-courant simulé sont en général les mêmes que celles fonctionnant à contre-courant simulé à

l'exception du taux de recyclage qui est en général compris entre 0,8 et 7. On pourra se référer aux brevets US 4.402.832 et US 4.498.991.

Le solvant de désorption peut être un désorbant dont le point d'ébullition est inférieur à celui de la charge, tel que le toluène mais aussi un désorbant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de la charge, tel que le paradiéthylbenzène (PDEB)

La sélectivité des adsorbants selon l'invention pour l'adsorption du p-xylène contenu dans des coupes aromatiques en C₈ est optimale lorsque leur perte au feu mesurée à 900 °C est comprise en général entre 4,0 et 7,7 %, et de préférence entre 5,2 et 7,7 %. De l'eau et un peu de dioxyde de carbone entrent dans la perte au feu.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES

Ces exemples font appel à la mesure ou l'appréciation de certaines grandeurs caractéristiques des adsorbants de l'invention.

Pour apprécier la sélectivité qu'offre l'adsorbant d'un procédé de séparation du paraxylène, on lui applique un test qui permet la mesure de son pouvoir séparateur entre le paraxylène (PX) et ses isomères C₈ aromatiques (MX, OX), mais aussi entre paraxylène et éthylbenzène (EB), ce qui est important parce que certaines coupes peuvent être riches en éthylbenzène et ne pas l'être en autres isomères C₈, et également entre le paraxylène et le désorbant, parce qu'il est tout aussi important de disposer d'une sélectivité faible PX / désorbant, condition pour que la désorption soit efficace.

Le test consiste à immerger un adsorbant (17 g) préalablement activé thermiquement et refroidi à l'abri de l'air, dans 80 g d'un mélange d'aromatiques dissous dans du 2,2,4-triméthylpentane.

La composition exacte du mélange est la suivante :

	PX	2 %
	MX	2 %
	OX	2 %
30	EB	2 %
	toluène (désorbant)	2 %
	2,2,4-triméthylpentane	le reste

On procède à l'autoclave à 150°C, pendant 4 heures, durée suffisante pour assurer l'équilibre d'adsorption. Une partie du liquide est alors prélevée, condensée à -30°C et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Il est alors possible de remonter aux concentrations dans la phase adsorbée et dans la phase non adsorbée et d'exprimer la quantité de paraxylène adsorbée et les sélectivités en paraxylène par rapport aux autres aromatiques et au désorbant. Le

2,2,4-triméthylpentane ne perturbe pas ces résultats, étant très peu adsorbé. Pour les exemples 1 et 2 ci-dessous, le désorbant mis en œuvre est le toluène.

On mesure la sélectivité de l'adsorbant ainsi préparé selon le test décrit ci-dessous :

- 5 On définit la sélectivité $Sél(B/A)$ d'un adsorbant pour un composé (B) par rapport à un composé (A) comme le rapport des concentrations des composés dans la phase adsorbée divisé par le rapport des concentrations des composés dans la phase non adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la sélectivité est la suivante :

10
$$Sél(B/A) = \frac{(B)z / (A)z}{(B)s / (A)s}$$

où (B)z et (B)s représentent les concentrations de B respectivement dans la zéolite et dans la solution,

- 15 où (A)z et (A)s représentent les concentrations de A dans la zéolite et la solution.

EXEMPLE 1 : adsorbant témoin

- On agglomère une zéolite NaX industrielle, de rapport $Si/Al = 1,25$ et de rapport $Na/Al = 1$, en mélangeant intimement 850 g de poudre de zéolite X, (exprimés en équivalent calciné), 150 g de kaolinite des Charentes (exprimés en équivalent calciné) et 6 g de carboxyméthylcellulose, (adjuvant de rétention destiné à retenir l'eau lors de l'opération d'extrusion) avec la quantité d'eau adéquate pour l'extrusion. L'extrudé est séché, concassé de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calciné à 550°C sous courant d'azote pendant 2 h. Sa capacité d'adsorption de toluène, déterminée à 25°C et sous une pression partielle de 0,5, est de 20,2 % ; on l'interprète en volume microporeux de $20,2/0,86 = 0,235 \text{ cm}^3/\text{g}$ (dans le calcul du volume poreux, on considère que la densité de la phase liquide est identique à la densité du toluène adsorbé, c'est-à-dire 0,86).

- 30 Ce granulé est échangé au moyen d'une solution de chlorure de baryum 0,5 M à 95°C en 4 étapes. A chaque étape, le rapport du volume de solution sur la masse de solide est de 20 ml/g et l'échange est poursuivi pendant 4 heures à chaque fois. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sel. Il est ensuite activé à une température de 250°C pendant 2 h sous courant d'azote.

35 Le taux d'échange en baryum est de 97 %. La capacité d'adsorption de toluène est de 14,8 %, assimilée à un volume microporeux de $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. On mesure également la perte au feu, grandeur importante car elle donne une

estimation de l'eau résiduelle présente sur l'adsorbant : on relève ici une perte au feu de 4,5 %. Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 °K après dégazage sous vide à 300 °C pendant 16 h est de 0,22 cm³/g.

- 5 L'application du test de sélectivité décrit plus haut conduit aux résultats suivants :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,25
PX/MX	2,12
PX/EB	1,77
PX/Tol	1,52

La quantité de paraxylène adsorbé est égale à 0,054 cm³/g.

10 **EXEMPLE 2 : adsorbant selon l'invention**

On agglomère une zéolite NaX industrielle, de rapport Si/Al = 1,25 et de rapport Na/Al = 1, en mélangeant intimement 800 g de poudre de zéolite X, (exprimés en équivalent calciné), 150 g de kaolin (exprimés en équivalent calciné), 56 g de silice colloïdale vendue par la société CECA sous la dénomination commerciale Cecasol®30 (et contenant 30 % en poids de SiO₂ et 0,5 % de Na₂O) et 6 g de carboxyméthylcellulose avec la quantité d'eau adéquate pour l'extrusion. L'extrudé est séché, concassé de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calciné à 550°C sous courant d'azote pendant 2 h. Sa capacité d'adsorption de toluène, déterminée à 25°C et sous une pression partielle de 0,5, est de 19,8 % ; on l'interprète comme correspondant à un volume microporeux de 0,23 cm³/g à partir de la densité du toluène adsorbé, estimée à partir de celle du toluène liquide.

200 g de granulés ainsi obtenus sont placés dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe régulée à une température de 100 ± 1°C puis on ajoute 1,5 l d'une solution aqueuse de soude de concentration 100 g/l et laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 3 h. On procède ensuite au lavage des granulés en 3 opérations successives de lavage à l'eau suivi de la vidange du réacteur. On s'assure de l'efficacité du lavage en mesurant le pH final des eaux de lavage qui doit être compris entre 10 et 10,5.

30 On détermine la capacité d'adsorption de toluène des granulés ainsi obtenus dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 1 : 22,5 %,

correspondant à un volume microporeux de 0,26 cm³/g, c'est-à-dire un gain de cristallinité d'environ 13 % par rapport aux granulés de l'exemple 1.

On procède ensuite à un échange baryum dans des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1 à l'exception de la concentration de la solution de BaCl₂ qui est de 0,6 M suivi d'un lavage puis d'un séchage à 80 °C pendant 2 h et enfin d'une activation à 250 °C pendant 2 h sous courant d'azote.

Le taux d'échange en baryum de cet adsorbant est de 97,4 %, sa capacité d'adsorption de toluène est de 16,2 % et sa perte au feu est de 5,2 %. Le volume microporeux mesuré selon la méthode de Dubinin par adsorption d'azote à 77 °K après dégazage sous vide à 300 °C pendant 16 h est de 0,244 cm³/g.

L'application du test de sélectivité décrit plus haut conduit à des résultats semblables à ceux obtenus pour l'adsorbant témoin de l'exemple 1 ; la quantité de paraxylène adsorbé est égale à 0,06 cm³/g.

15 EXEMPLE 3 (comparatif)

On réalise une unité pilote de chromatographie liquide continue comprenant 24 colonnes en série de 1 m de longueur et 1 cm de diamètre, la circulation entre la 24ème colonne et la 1ère se faisant au moyen d'une pompe de recyclage. On charge chacune de ces colonnes avec l'adsorbant préparé à l'exemple 1 et l'ensemble de l'unité (colonnes + tuyauteries+vannes de distribution) est placé dans une étuve à 150 °C.

Suivant le principe de la chromatographie à contre-courant simulé, on avance de 3 colonnes toutes les 6 min à co-courant de la circulation de liquide, l'injection de solvant, le prélèvement d'extrait, l'injection de la charge et le 25 prélèvement du raffinat : 6 colonnes (soit 2 lits) sont comprises entre l'injection de solvant et le prélèvement d'extrait, 9 colonnes (soit 3 lits) sont comprises entre le prélèvement d'extrait et l'injection de charge, 3 colonnes (1 lit) sont comprises entre l'injection de charge et le prélèvement de raffinat et les 6 dernières colonnes se situent entre le prélèvement de raffinat et l'injection de solvant.

30 On injecte en continu (exprimés aux conditions ambiantes) 7,3 cm³/min de toluène et 5 cm³/min d'une charge constituée de 21 % en poids de paraxylène, 17 % d'éthylbenzène, 44 % de méta-xylène et 18 % d'ortho-xylène.

On prélève en continu 5,4 cm³/min d'extrait et 6,74 cm³/min de raffinat.

35 Pendant les 2 premières périodes du cycle, la pompe de recyclage débite (à température ambiante) 38,7 cm³/min ; elle débite 45,5 cm³/min pendant la 3ème période, 40,5 cm³/min pendant les 3 périodes suivantes et 45,9 cm³/min pendant les 2 dernières périodes. Le para-xylène est obtenu avec une pureté de 92,2 % et avec un taux de récupération de 98,1 %. La température est de 150 °C et la pression

décroît de 30 à 5 bars. On calcule que la productivité de l'adsorbant est de 0,034 m³ de para-xylène adsorbé par m³ d'adsorbant et par heure.

EXEMPLE 4 (selon l'invention)

- 5 On fait maintenant fonctionner l'unité pilote décrite à l'exemple 3 avec l'adsorbant préparé à l'exemple 2. On observe que l'on peut obtenir la même pureté de para-xylène en augmentant le débit de la charge entrant dans l'unité pilote jusqu'à 5,5 cm³/min (soit une augmentation de 10 %).

- 10 Pour ce débit de charge, la quantité de désorbant introduite correspond à un débit de 7,92 cm³/min, le temps de permutation est de 5,4 min et la productivité de l'adsorbant est de 0,0374 m³ de para-xylène adsorbé par m³ d'adsorbant et par heure.

REVENDEICATIONS

1. Adsorbants zéolitiques agglomérés à base de zéolite X de rapport Si/Al tel que $1,15 < \text{Si/Al} \leq 1,5$ dont au moins 90 % des sites cationiques échangeables de la zéolite X sont occupés soit par des ions baryum seuls soit par des ions baryum et des ions potassium, les sites échangeables occupés par le potassium pouvant représenter jusqu'à 1/3 des sites échangeables occupés par baryum+potassium (le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum) et de liant inerte, caractérisés en ce que le volume de Dubinin desdits adsorbants, mesuré par adsorption d'azote à 77 °K après dégazage sous vide à 300 °C pendant 16 h, est supérieur ou égal à 0,240 cm³/g.
2. Adsorbants selon la revendication 1 dont le volume de Dubinin est supérieur ou égal à 0,245 cm³/g.
3. Adsorbants selon la revendication 1 ou 2 dont le taux global d'échange en baryum seul ou en baryum+potassium est supérieur ou égal à 95 %.
4. Adsorbants selon les revendications 1 à 3, dont la perte au feu mesurée à 900 °C est comprise entre 4,0 et 7,7 % et de préférence entre 5,2 et 7,7 %.
5. Procédé d'obtention des adsorbants tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant les étapes suivantes :
 - a/ agglomération de poudre de zéolite X avec un liant contenant au moins 80 % en poids d'argile zéolitisable et mise en forme, puis séchage et calcination,
 - b/ zéolitisation du liant par action d'une solution alcaline,
 - c/ remplacement d'au moins 90 % des sites échangeables de la zéolite X par du baryum, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,
 - d/ éventuellement remplacement d'au plus 33 % des sites échangeables de la zéolite X par du potassium, suivi du lavage et du séchage du produit ainsi traité,
 - e/ activation,l'échange éventuel au potassium (étape d/) pouvant être pratiqué avant ou après l'échange au baryum (étape c/).
6. Procédé d'obtention d'adsorbants selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'activation de l'étape e/ est une activation thermique exécutée à une température de 200 à 300 °C.
7. Procédé d'obtention d'adsorbants à liant zéolitisable selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que la solution alcaline de l'étape b/ a une concentration d'au moins 0,5 M.
8. Procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques en phase liquide, par adsorption du paraxylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en présence d'un désorbant.

9. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 8 de type lit mobile simulé.

10. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 9 de type contre-courant simulé.

5 11. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 9 de type co-courant simulé.

10 12. Procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques en phase gazeuse, par adsorption du paraxylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en présence d'un désorbant.

13. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 dans lequel le désorbant est le toluène ou le paradiéthylbenzène.

15 14. Procédé de séparation de sucres mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

15. Procédé de séparation d'alcools polyhydriques mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

20 16. Procédé de séparation d'isomères de toluène substitué tels que nitrotoluène, diéthyltoluène, toluènediamine, mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

17. Procédé de séparation des crésols mettant en œuvre un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J20/18 C07C7/13 C07C15/08 C07C15/02 C07C37/82
C07H1/06 C07C29/76 C07C201/16 C07C209/86 C07C211/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 960 774 A (D.H. ROSBACK) 1 June 1976 (1976-06-01) column 7, line 11 - line 13 column 3, line 45 - line 48 column 9, line 46 - line 48 column 7, line 30 - line 52 column 2, line 42 - line 45; claim 1	1-4, 8-10, 12, 13
P, X	FR 2 767 524 A (CECA) 26 February 1999 (1999-02-26) page 2, line 31 - page 3; claim 3 page 3, line 16 - line 17 page 3, line 23 - page 4, line 8 page 5, line 20 - page 6, line 6 page 7, line 22 - page 8, line 11 -/-	1-8, 12, 13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2000

Date of mailing of the international search report

13/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00382

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 893 157 A (CECA) 27 January 1999 (1999-01-27) claims 1-3	5,7
A	FR 2 766 475 A (CECA) 29 January 1999 (1999-01-29) claims 1-3	5,7
A	EP 0 531 191 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 March 1993 (1993-03-10) page 5, line 34 -page 6, line 7; claims 1-3	8-13
A	EP 0 154 855 A (UNION SHOWA) 18 September 1985 (1985-09-18) page 6, line 15 - line 32; claim 2	1-6
A	US 3 558 730 A (R.W. NEUZIL) 26 January 1971 (1971-01-26) cited in the application column 4, line 70 - line 75 column 5, line 58 -column 6, line 32 column 4, line 52 - line 60	1,5, 8-10,12, 13
A	US 5 149 887 A (H.A. ZINNEN) 22 September 1992 (1992-09-22) cited in the application column 4, line 7 -column 5, line 27; claim 1	1,17
A	US 5 849 981 A (S. KULPRATHIPANJA) 15 December 1998 (1998-12-15) column 4, line 18 - line 22 column 4, line 43 -column 5, line 31	1-4,8-10
A	EP 0 115 068 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 8 August 1984 (1984-08-08) cited in the application page 20, line 10 page 7, line 6 - line 35; claim 1 page 8, line 32 - line 36	1,3,14
A	EP 0 137 063 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 17 April 1985 (1985-04-17) cited in the application claim 1	1,15
A	US 4 642 397 A (H.A. ZINNEN) 10 February 1987 (1987-02-10) cited in the application claims 1,4	1,16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00382

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3960774	A	01-06-1976	US 3878127 A	15-04-1975
			DE 2420304 A	14-11-1974
			FR 2227889 A	29-11-1974
			GB 1466577 A	09-03-1977
			JP 1008912 C	26-08-1980
			JP 50027790 A	22-03-1975
			JP 54042358 B	13-12-1979
			US 3878129 A	15-04-1975
			US 3894109 A	08-07-1975
			US 3969276 A	13-07-1976
FR 2767524	A	26-02-1999	AU 9076898 A	16-03-1999
			WO 9910096 A	04-03-1999
EP 893157	A	27-01-1999	FR 2766476 A	29-01-1999
			CA 2242621 A	22-01-1999
			CN 1211468 A	24-03-1999
			JP 11076810 A	23-03-1999
FR 2766475	A	29-01-1999	AU 8634998 A	16-02-1999
			CN 1234782 T	10-11-1999
			CZ 9901008 A	15-12-1999
			EP 0932581 A	04-08-1999
			WO 9905063 A	04-02-1999
			PL 332286 A	30-08-1999
EP 531191	A	10-03-1993	FR 2681066 A	12-03-1993
			FR 2693186 A	07-01-1994
			FR 2693187 A	07-01-1994
			CA 2077635 A	06-03-1993
			CN 1072922 A, B	09-06-1993
			DE 69202944 D	20-07-1995
			DE 69202944 T	02-11-1995
			DK 531191 T	13-11-1995
			ES 2076017 T	16-10-1995
			JP 5201886 A	10-08-1993
			NO 177386 B	29-05-1995
			US 5401476 A	28-03-1995
			US 5629467 A	13-05-1997
			US 5922924 A	13-07-1999
			US 5284992 A	08-02-1994
EP 154855	A	18-09-1985	JP 1740545 C	15-03-1993
			JP 4027900 B	13-05-1992
			JP 60179134 A	13-09-1985
			AT 105538 T	15-05-1994
			CA 1231931 A	26-01-1988
			DE 3587819 D	16-06-1994
			DE 3587819 T	18-08-1994
			US 4765808 A	23-08-1988
			ZA 8501403 A	27-11-1985
US 3558730	A	26-01-1971	BE 734798 A	01-12-1969
			CH 528453 A	30-09-1972
			CS 184752 B	15-09-1978
			DE 1931519 A	12-02-1970
			DK 133333 B	03-05-1976
			ES 368700 A	01-05-1971

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Application No

PCT/FR 00/00382

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3558730 A		FI 51339 B FI 376674 A,B, FR 2011549 A GB 1236369 A IL 32417 A JP 49028181 B JP 59020648 B NL 6909558 A,B NO 127749 B OA 3081 A SE 343570 B YU 161469 A,B	31-08-1976 27-12-1974 06-03-1970 23-06-1971 28-09-1972 24-07-1974 15-05-1984 30-12-1969 13-08-1973 15-12-1970 13-03-1972 31-08-1975
US 5149887 A	22-09-1992	EP 0587949 A JP 6100483 A DE 69215371 D DE 69215371 T	23-03-1994 12-04-1994 02-01-1997 15-05-1997
US 5849981 A	15-12-1998	US 5495061 A	27-02-1996
EP 115068 A	08-08-1984	US 4516566 A AT 23365 T CA 1202623 A DE 3367415 D FI 834857 A,B, JP 1405983 C JP 59159791 A JP 62011600 B US 4591388 A	14-05-1985 15-11-1986 01-04-1986 11-12-1986 01-07-1984 27-10-1987 10-09-1984 13-03-1987 27-05-1986
EP 137063 A	17-04-1985	AT 28443 T DE 3372609 D	15-08-1987 27-08-1987
US 4642397 A	10-02-1987	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No

PCT/FR 00/00382

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B01J20/18 C07C7/13 C07C15/08 C07C15/02 C07C37/82 C07H1/06 C07C29/76 C07C201/16 C07C209/86 C07C211/50					
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07C B01J					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
X	US 3 960 774 A (D.H. ROSBACK) 1 juin 1976 (1976-06-01) colonne 7, ligne 11 - ligne 13 colonne 3, ligne 45 - ligne 48 colonne 9, ligne 46 - ligne 48 colonne 7, ligne 30 - ligne 52 colonne 2, ligne 42 - ligne 45; revendication 1				1-4, 8-10, 12, 13
P, X	FR 2 767 524 A (CECA) 26 février 1999 (1999-02-26) page 2, ligne 31 - page 3; revendication 3 page 3, ligne 16 - ligne 17 page 3, ligne 23 - page 4, ligne 8 page 5, ligne 20 - page 6, ligne 6 page 7, ligne 22 - page 8, ligne 11 <div style="text-align: center;">-/-</div>				1-8, 12, 13
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>					
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 mai 2000</div>			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">13/06/2000</div>		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Hilgenga, K</div>		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e internationale No

PCT/FR 00/00382

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 893 157 A (CECA) 27 janvier 1999 (1999-01-27) revendications 1-3	5,7
A	FR 2 766 475 A (CECA) 29 janvier 1999 (1999-01-29) revendications 1-3	5,7
A	EP 0 531 191 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 mars 1993 (1993-03-10) page 5, ligne 34 -page 6, ligne 7; revendications 1-3	8-13
A	EP 0 154 855 A (UNION SHOWA) 18 septembre 1985 (1985-09-18) page 6, ligne 15 - ligne 32; revendication 2	1-6
A	US 3 558 730 A (R.W. NEUZIL) 26 janvier 1971 (1971-01-26) cité dans la demande colonne 4, ligne 70 - ligne 75 colonne 5, ligne 58 -colonne 6, ligne 32 colonne 4, ligne 52 - ligne 60	1,5, 8-10,12, 13
A	US 5 149 887 A (H.A. ZINNEN) 22 septembre 1992 (1992-09-22) cité dans la demande colonne 4, ligne 7 -colonne 5, ligne 27; revendication 1	1,17
A	US 5 849 981 A (S. KULPRATHIPANJA) 15 décembre 1998 (1998-12-15) colonne 4, ligne 18 - ligne 22 colonne 4, ligne 43 -colonne 5, ligne 31	1-4,8-10
A	EP 0 115 068 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 8 août 1984 (1984-08-08) cité dans la demande page 20, ligne 10 page 7, ligne 6 - ligne 35; revendication 1 page 8, ligne 32 - ligne 36	1,3,14
A	EP 0 137 063 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 17 avril 1985 (1985-04-17) cité dans la demande revendication 1	1,15
A	US 4 642 397 A (H.A. ZINNEN) 10 février 1987 (1987-02-10) cité dans la demande revendications 1,4	1,16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00382

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3960774 A	01-06-1976	US 3878127 A	15-04-1975
		DE 2420304 A	14-11-1974
		FR 2227889 A	29-11-1974
		GB 1466577 A	09-03-1977
		JP 1008912 C	26-08-1980
		JP 50027790 A	22-03-1975
		JP 54042358 B	13-12-1979
		US 3878129 A	15-04-1975
		US 3894109 A	08-07-1975
		US 3969276 A	13-07-1976
FR 2767524 A	26-02-1999	AU 9076898 A	16-03-1999
		WO 9910096 A	04-03-1999
EP 893157 A	27-01-1999	FR 2766476 A	29-01-1999
		CA 2242621 A	22-01-1999
		CN 1211468 A	24-03-1999
		JP 11076810 A	23-03-1999
FR 2766475 A	29-01-1999	AU 8634998 A	16-02-1999
		CN 1234782 T	10-11-1999
		CZ 9901008 A	15-12-1999
		EP 0932581 A	04-08-1999
		WO 9905063 A	04-02-1999
		PL 332286 A	30-08-1999
EP 531191 A	10-03-1993	FR 2681066 A	12-03-1993
		FR 2693186 A	07-01-1994
		FR 2693187 A	07-01-1994
		CA 2077635 A	06-03-1993
		CN 1072922 A, B	09-06-1993
		DE 69202944 D	20-07-1995
		DE 69202944 T	02-11-1995
		DK 531191 T	13-11-1995
		ES 2076017 T	16-10-1995
		JP 5201886 A	10-08-1993
		NO 177386 B	29-05-1995
		US 5401476 A	28-03-1995
		US 5629467 A	13-05-1997
		US 5922924 A	13-07-1999
		US 5284992 A	08-02-1994
EP 154855 A	18-09-1985	JP 1740545 C	15-03-1993
		JP 4027900 B	13-05-1992
		JP 60179134 A	13-09-1985
		AT 105538 T	15-05-1994
		CA 1231931 A	26-01-1988
		DE 3587819 D	16-06-1994
		DE 3587819 T	18-08-1994
		US 4765808 A	23-08-1988
		ZA 8501403 A	27-11-1985
US 3558730 A	26-01-1971	BE 734798 A	01-12-1969
		CH 528453 A	30-09-1972
		CS 184752 B	15-09-1978
		DE 1931519 A	12-02-1970
		DK 133333 B	03-05-1976
		ES 368700 A	01-05-1971

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00382

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3558730 A		FI 51339 B	31-08-1976
		FI 376674 A,B,	27-12-1974
		FR 2011549 A	06-03-1970
		GB 1236369 A	23-06-1971
		IL 32417 A	28-09-1972
		JP 49028181 B	24-07-1974
		JP 59020648 B	15-05-1984
		NL 6909558 A,B	30-12-1969
		NO 127749 B	13-08-1973
		OA 3081 A	15-12-1970
		SE 343570 B	13-03-1972
		YU 161469 A,B	31-08-1975
US 5149887 A	22-09-1992	EP 0587949 A	23-03-1994
		JP 6100483 A	12-04-1994
		DE 69215371 D	02-01-1997
		DE 69215371 T	15-05-1997
US 5849981 A	15-12-1998	US 5495061 A	27-02-1996
EP 115068 A	08-08-1984	US 4516566 A	14-05-1985
		AT 23365 T	15-11-1986
		CA 1202623 A	01-04-1986
		DE 3367415 D	11-12-1986
		FI 834857 A,B,	01-07-1984
		JP 1405983 C	27-10-1987
		JP 59159791 A	10-09-1984
		JP 62011600 B	13-03-1987
		US 4591388 A	27-05-1986
EP 137063 A	17-04-1985	AT 28443 T	15-08-1987
		DE 3372609 D	27-08-1987
US 4642397 A	10-02-1987	AUCUN	



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 20/18, C07C 15/08, 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/10096 (43) Date de publication internationale: 4 mars 1999 (04.03.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01818 (22) Date de dépôt international: 18 août 1998 (18.08.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/10535 21 août 1997 (21.08.97) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): CECA S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PLEE, Dominique [FR/FR]; 3, allée du Martin-Pêcheur, F-64140 Lons (FR). METHIVIER, Alain [FR/FR]; 25, boulevard Coteaux, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). (74) Mandataire: TREUIL, Claude; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: AGGLOMERATED ZEOLITE ADSORBENTS, METHOD FOR OBTAINING THEM AND USE FOR ADSORBING PARAXYLENE FROM AROMATIC C ₈ CUTS FRACTIONS (54) Titre: ADSORBANTS ZEOLITIQUES AGGLOMERES LEUR PROCEDE D'OBTENTION ET LEUR UTILISATION POUR L'ADSORPTION DE PARAXYLENE A PARTIR DE COUPES DE C ₈ AROMATIQUES (57) Abstract <p>The invention concerns agglomerated zeolite adsorbents based on faujasite with Si/Al ratio such that $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1.15$ exchanged at least at 70 % in barium and optionally with potassium and a binder, preferably capable of zeolitization. Said adsorbents are obtained by agglomerating zeolite powder with a binder followed by the zeolite ion exchange by barium ions and activating the resulting exchanged adsorbents. Said adsorbents are particularly adapted for adsorbing paraxylene contained in aromatic C₈ hydrocarbon cuts in liquid phase in simulated fluid bed processes.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne des adsorbants zéolitiques agglomérés à base de faujasite de rapport Si/Al tel que $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1.15$ échangée à au moins 70 % en baryum et éventuellement au potassium et d'un liant, de préférence zéolitisable. On les obtient en agglomérant de la poudre de zéolite avec un liant suivi de l'échange des ions de la zéolite par des ions baryum et activation des adsorbants ainsi échangés. Ces adsorbants sont particulièrement adaptés pour l'adsorption du paraxylène contenu dans des coupes d'hydrocarbures aromatiques en C₈ en phase liquide dans les procédés de type lit mobile simulé.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

DESCRIPTION

**ADSORBANTS ZEOLITQUES AGGLOMERES LEUR PROCEDE D'OBTENTION
ET LEUR UTILISATION POUR L'ADSORPTION DE PARAXYLENE A PARTIR DE
COUPES DE C₈ AROMATIQUES**

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

Le domaine de l'invention est celui des adsorbants zéolitiques pour la séparation des xylènes, en particulier en vue de la production industrielle de paraxylène.

TECHNIQUE ANTERIEURE

10 L'industrie réclame du paraxylène de haute pureté, entre autres pour sa transformation en acide téréphtalique destiné à la fabrication du PET.

L'art antérieur a reconnu que les adsorbants constitués de zéolites X ou Y échangées au moyen d'ions tels que le baryum, le potassium ou le strontium, seuls ou en mélange, sont efficaces pour adsorber sélectivement le paraxylène dans un
15 mélange contenant au moins un autre isomère aromatique en C₈. Les brevets US 3.558.730, US 3.558.732, US 3.626.020 et US 3.663.638 divulguent des adsorbants comprenant des aluminosilicates échangés par du baryum et du potassium qui séparent efficacement le paraxylène d'un mélange d'isomères aromatiques en C₈. Ces adsorbants sont utilisés comme agents d'adsorption dans
20 les procédés en phase liquide, de préférence de type contre-courant simulé similaires à ceux décrits dans US 2,985,589, qui s'appliquent entre autres aux coupes de C₈ aromatiques issues, par exemple, des procédés de dialkylation du benzène, dans les procédés en phase gazeuse.

Les performances du procédé industriel de séparation du paraxylène
25 dépendent pour une bonne part de l'adsorbant, de sa capacité d'adsorption et de la sélectivité qu'il montre pour le paraxylène dans un milieu constitué d'aromatiques en C₈, typiquement de paraxylène lui-même (PX), de métaxylène (MX), d'orthoxylène (OX), d'éthylbenzène (EB), ainsi que de l'aptitude des désorbants, tels le toluène et le paradiéthylbenzène, à en désorber le paraxylène adsorbé.

30 On définit la sélectivité Sél(B/A) de l'adsorbant pour un composé (B) par rapport à un composé (A) comme le rapport des concentrations des composés dans la phase adsorbée divisé par le rapport des concentrations des composés dans la phase non adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la sélectivité est la suivante :

35
$$\text{Sél(B/A)} = \frac{(B)_z / (A)_z}{(B)_s / (A)_s}$$

où (B)_z et (B)_s représentent les concentrations de B respectivement dans la zéolite et dans la solution,

où (A)_z et (A)_s représentent les concentrations de A dans la zéolite et la solution. La méthode d'appréciation de ces grandeurs est exposée plus loin.

5 Les zéolites qu'on rencontre dans l'art antérieur pour la séparation des xylènes appartiennent au type structural de la faujasite, tout d'abord décrites dans US 2.882.244 et US 3.130.007, qui sont des silico-aluminates cristallisés possédant des cages de taille parfaitement déterminée connectées dans les trois dimensions. Les faujasites répondent à la formule générale :

10 $(1 \pm 0,1) M_{2/n}O ; Al_2O_3 ; W SiO_2 ; Y H_2O$

dans laquelle

M représente au moins un cation alcalin ou alcalino-terreux de valence n,

Y est inférieur ou égal à 8 selon la nature de M et le degré d'hydratation du cristal,

15 W est le facteur qui permet de faire une distinction entre les faujasites riches en silice (faujasites Y) et les faujasites riches en alumine (faujasites X). On convient de situer les faujasites X dans le domaine $W \leq 3$, et les faujasites Y dans le domaine $W > 3$, ce qu'on interprète plutôt selon le rapport atomique Si/Al de part et d'autre de 1,5. Au sens de la présente invention, on introduit une distinction supplémentaire
20 commode avec les faujasites à faible teneur en silice (qu'on dira LSX, abréviation dans laquelle l'homme du métier lit Low Silica X), pour $W < 2,3$ ($Si/Al \leq 1,15$).

L'art antérieur n'a reconnu, comme adsorbant pour la séparation des xylènes, de faujasites échangées au baryum qu'avec des rapports atomiques Si/Al entre 1,2 et 2,6. En la matière, l'homme du métier ne semble pas disposer de critère simple et
25 suffisamment fiable pour prévoir leur comportement. Aussi la quête d'adsorbants toujours améliorés procède-t-elle plus ou moins de recherches aléatoires, comme par exemple le résultat qu'expose et revendique US 3.878.127 avec un échange baryum proprement dit de zéolite X préalablement traitée avec une solution de soude. La demanderesse propose des adsorbants offrant des sélectivités
30 paraxylène/métaxylène ou paraxylène/orthoxylène d'au moins 2,0 et avantageusement d'au moins 2,5 mesurées selon le test décrit dans les exemples. L'invention atteint ce résultat, avec quelques avantages qui apparaîtront dans la description.

EXPOSE DE L'INVENTION

35 La présente invention a pour objet des adsorbants zéolitiques agglomérés comprenant au moins 70 % et de préférence au moins 80 % de faujasite de rapport atomique Si/Al tel qu' $1 \leq Si/Al \leq 1,15$, dont les sites échangeables sont occupés au moins à 70% par des ions baryum et éventuellement jusqu'à 30 % par du potassium

(le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum et le potassium) et agglomérés avec un liant, les faujasites préférées étant celles dont le taux global d'échange en baryum seul ou en baryum+potassium est supérieur ou égal à 90 %.

5 Un procédé de préparation des adsorbants zéolitiques agglomérés selon l'invention consiste à d'abord agglomérer de la poudre de zéolite de rapport Si/Al tel que $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,15$ avec un liant, de préférence zéolitisable.

Par agglomération, on entend l'obtention de particules solides à partir d'un mélange de zéolite(s) et de liant(s) au moyen de toutes techniques connues de l'homme de l'art, telles que extrusion, granulation, compactage, atomisation. La teneur pratique en liant de l'aggloméré ne dépasse généralement pas 30 %, et de préférence 20 %, de la masse totale de l'adsorbant. On améliore substantiellement l'efficacité de ces adsorbants en retenant comme liant d'agglomération une argile de la famille du kaolin, en pratique la kaolinite ou l'halloysite, et en soumettant les granulés à zéolitisation.

La zéolitisation du liant est pratiquée par immersion de l'aggloméré dans une liqueur alcaline, soude ou mélange de soude et de potasse dont la concentration est de préférence au moins 0,5 M, après que les grains aient été calcinés, cette première calcination ayant pour premier résultat de durcir le grain, mais aussi d'activer l'argile en la transformant en métakaolin. La zéolitisation se fait de préférence à chaud, un travail à plus haute température améliorant la cinétique du processus et réduisant les durées d'immersion. On obtient ainsi aisément des zéolitisations d'au moins 50% du liant, c'est-à-dire que l'adsorbant résultant est généralement constitué d'au moins 85 % et de préférence d'au moins 90 % de zéolite de type faujasite active et d'au plus 15 %, de préférence d'au plus 10 %, de matière inactive pour l'adsorption.

L'échange au baryum est pratiqué de façon tout à fait conventionnelle, de préférence par échanges successifs de façon à atteindre un taux d'échange visé minimum d'au moins 70 % et de préférence d'au moins 90%.

30 L'échange au potassium peut être pratiqué avant ou après l'échange au baryum mais il est également possible d'agglomérer de la poudre de faujasite LSX contenant déjà des ions potassium.

L'activation est la dernière étape de l'obtention des adsorbants de l'invention. Elle a pour but de fixer la teneur en eau, plus simplement la perte au feu de l'adsorbant dans des limites optimales. On procède de la façon la plus pratique par activation thermique qu'on exécute préférentiellement entre 180 et 250°C.

35 L'invention consiste également en un perfectionnement de procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques

consistant à utiliser comme agent d'adsorption un adsorbant zéolitique à base de faujasite de rapport Si/Al tel que $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,15$, dont les sites échangeables sont occupés au moins à 70% par des ions baryum (le complément étant assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum) agglomérée avec un liant, de préférence zéolitisable. Les adsorbants zéolitiques agglomérés selon l'invention conviennent lorsqu'ils sont mis en œuvre dans des procédés en phase liquide ou en phase gazeuse.

On peut ainsi séparer le produit désiré par chromatographie liquide d'adsorption préparative (en batch), avantageusement en lit mobile simulé, c'est-à-dire à contre-courant simulé ou à co-courant simulé, et plus particulièrement à contre-courant simulé.

Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption de type contre-courant simulé sont en général les suivantes :

nombre de lits	6 à 30
nombre de zones	au moins 4
température	100 à 250°C, de préférence 150 à 190 °C
pression	0,2 à 3 MPa
rapport des débits désorbant sur charge	1 à 2,5
(par exemple 1,4 à 1,8 pour une unité d'adsorption seule (stand alone) et 1,1 à 1,4 pour une unité d'adsorption combinée à une unité de cristallisation)	

taux de recyclage 3,5 à 12, de préférence 4 à 6

On pourra se référer aux brevets US 2.985.589, US 5.284.992 et US 5.629.467.

Les conditions opératoires d'une unité industrielle d'adsorption à co-courant simulé sont en général les mêmes que celles fonctionnant à contre-courant simulé à l'exception du taux de recyclage qui est en général compris entre 0,8 et 7. On pourra se référer aux brevets US 4.402.832 et US 4.498.991.

Le solvant de désorption peut être un désorbant dont le point d'ébullition est inférieur à celui de la charge, tel que le toluène mais aussi un désorbant dont le point d'ébullition est supérieur à celui de la charge, tel que le paradiéthylbenzène (PDEB)

On préfère ici les faujasites de rapport Si/Al sensiblement égal à 1, que l'on prépare selon le mode d'obtention décrit dans le brevet européen EP 486.384 ou le brevet US 5.173.462. La sélectivité des adsorbants selon l'invention pour l'adsorption du p-xylène contenu dans des coupes aromatiques en C₈ est optimale lorsque leur p₁₀ mesurée à 900 °C est comprise en général entre 4,0 et

7,7 %, et de préférence entre 5,2 et 7,7 %. De l'eau et un peu de dioxyde de carbone rentrent dans la pert au f u.

Les exemples qui suivent, non limitatifs, feront mieux comprendre l'invention.

EXEMPLES

5 Ces exemples font appel à la mesure ou l'appréciation de certaines grandeurs caractéristiques des adsorbants de l'invention.

Pour apprécier la sélectivité qu'offre l'adsorbant d'un procédé de séparation du paraxylène, on lui applique un test qui permet la mesure de son pouvoir séparateur entre le paraxylène (PX) et ses isomères C₈ aromatiques (MX, OX), mais
10 aussi entre paraxylène et éthylbenzène (EB), ce qui est important parce que certaines coupes peuvent être riches en éthylbenzène et ne pas l'être en autres isomères C₈, et également entre le paraxylène et le désorbant, parce qu'il est tout aussi important de disposer d'une sélectivité faible PX / désorbant, condition pour que la désorption soit efficace.

15 Le test consiste à immerger un adsorbant (17 grammes) préalablement activé thermiquement et refroidi à l'abri de l'air, dans 80 g d'un mélange d'aromatiques dissous dans du 2,2,4-triméthylpentane.

La composition exacte du mélange est la suivante :

	PX	2 %
20	MX	2 %
	OX	2 %
	EB	2 %
	désorbant (toluène ou p-diéthylbenzène)	2 %
	2,2,4-triméthylpentane	le reste

25 On procède à l'autoclave à 150°C, pendant 4 heures, durée suffisante pour assurer l'équilibre d'adsorption. Une partie du liquide est alors prélevée, condensée à -30°C et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Il est alors possible de remonter aux concentrations dans la phase adsorbée et dans la phase non adsorbée et d'exprimer la quantité de paraxylène adsorbée et les sélectivités en
30 paraxylène par rapport aux autres aromatiques et au désorbant. Le 2,2,4-triméthylpentane ne perturbe pas ces résultats, étant très peu adsorbé.

Pour les exemples 1 à 9, le désorbant mis en œuvre est le toluène et le paradiéthylbenzène pour l'exemple 10.

EXEMPLE 1 : préparation d'un adsorbant témoin

35 On agglomère une zéolite NaX industrielle, de rapport Si/Al = 1,25 et de rapport Na/Al = 1, en mélangeant intimement 850 grammes de poudre de zéolite X, (exprimés en équivalent calciné), 150 grammes de kaolinite des Charentes (exprimés en équivalent calciné) et 6 grammes de carboxyméthylcellulose, (adjuvant

d rétention destiné à retenir l' au lors d l'opération d'extrusion) avec la quantité d'eau ad'quate pour l' xtrusion. L'extrudé est séché, concassé de manière à récupérer des grains dont le diamètre équivalent est égal à 0,7 mm, puis calciné à 550°C sous courant d'azote pendant 2 heures. Sa capacité d'adsorption de toluène, déterminée à 25°C et sous une pression partielle de 0,5, est de 20,2 % ; on l'interprète en volume microporeux de $20,2/0,86 = 0,235 \text{ cm}^3/\text{g}$ (dans le calcul du volume poreux, on considère que la densité de la phase liquide est identique à la densité du toluène adsorbé, c'est-à-dire 0,86). Ce granulé est échangé au moyen d'une solution de chlorure de baryum 0,5 M à 95°C en 4 étapes. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 20 ml/g et l'échange est poursuivi pendant 4 heures à chaque fois. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sel. Il est ensuite activé à une température de 250°C pendant 2 heures sous courant d'azote. Sa capacité d'adsorption de toluène est de 14,8 %, assimilée à un volume microporeux de $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$. On mesure également la perte au feu, grandeur importante car elle donne une estimation de l'eau résiduelle présente sur l'adsorbant : on relève ici une perte au feu de 4,5 %.

L'application du test de sélectivité conduit aux résultats suivants :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,25
PX/MX	2,12
PX/EB	1,77
PX/Tol	1,52

La quantité de paraxylène adsorbé est égale à $0,054 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Le taux effectif de zéolite contenue dans cet adsorbant est proche de 85 %.

EXEMPLE 2 : préparation d'un adsorbant selon l'invention

On agglomère 950 grammes (équivalent calciné) d'une zéolite X de rapport Si/Al = 1,01 obtenue selon le processus décrit dans le brevet européen EP 0486.384 ou le brevet US 5.173.462, avec 170 grammes (équivalent calciné) de kaolinite des Charentes, 6 grammes de carboxyméthylcellulose et la quantité d'eau adéquate pour pouvoir extruder correctement la pâte obtenue. Les extrudés sont ensuite séchés puis calcinés à une température de 600°C pendant 2 heures sous courant d'azote sec. On procède alors à un concassage de manière à ramener le diamètre équivalent des particules à 0,7 mm.

Les concassés ainsi obtenus sont soumis au traitement d'échange baryum déjà décrit dans l'exemple 1 et activés thermiquement à une température de 220°C.

Le produit ainsi obtenu a une perte au feu de 5 % et une capacité d'adsorption de toluène de 13 % (volume microporeux 0,15 cm³/g).

L'adsorbant répond au test de sélectivité avec les valeurs suivantes :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,60
PX/MX	2,55
PX/EB	2,80
PX/Tol	2,00

La quantité de paraxylène adsorbé pendant le test est de 0,057 cm³/g, soit la même que celle mesurée sur l'adsorbant de l'exemple 1 malgré la différence de volume microporeux. On note aussi une meilleure sélectivité vis-à-vis de l'éthylbenzène, ce qui peut être intéressant lorsqu'il faut traiter des charges riches en cet isomère. Le chiffre de la sélectivité du paraxylène vis à vis du toluène est tout à fait favorable à une désorption du paraxylène moyennant une consommation raisonnable en désorbant.

EXEMPLE 3 : préparation d'un adsorbant selon l'invention

Comme précédemment, on agglomère 950 grammes d'une zéolite X de rapport Si/Al = 1,01 avec 170 grammes de kaolinite des Charentes, 6 grammes de carboxyméthylcellulose et la quantité d'eau adéquate. On extrude. Les extrudés sont séchés, calcinés à une température de 600°C pendant 2 heures sous courant d'azote sec, puis concassés de manière à ramener leur diamètre équivalent à 0,7 mm.

On immerge maintenant 10 grammes de ces agglomérés dans 17 ml d'une solution de soude à 220 g/l pendant 3 heures à 95°C. On lave successivement quatre fois à l'eau.

Pour estimer l'efficacité de la zéolitisation, une petite partie du produit est portée à 550°C sous courant d'azote sec et l'on détermine une capacité d'adsorption de toluène de 21,6 %. La teneur globale en zéolite active est estimée à 95 %, c'est à dire supérieure à sa teneur initiale dans l'adsorbant aggloméré.

Le solide est ensuite échangé au baryum dans les mêmes conditions que celles exposées dans l'exemple 1. On mesure après activation sous azote sec à 220°C pendant 2 heures une capacité d'adsorption de toluène de 15 % (volume microporeux : 0,175 cm³/g) et une perte au feu de 5,2 %.

L'adsorbant ainsi préparé est évalué selon le test de sélectivité.

On obtient :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,64
PX/MX	2,60
PX/EB	2,75
PX/Tol	1,94

La quantité de paraxylène adsorbée pendant le test est égale à 0,066 cm³/g. Les sélectivités vis à vis des différents isomères se comparent bien à celle de l'adsorbant de l'exemple 2, ce qui traduit que l'élément actif des deux produits est une zéolite LSX. Le gain substantiel de paraxylène adsorbé est la conséquence de la richesse en LSX du fait de la zéolitisation du liant.

EXEMPLES 4 A 7 : préparation et test d'adsorbants selon l'invention ayant subi diverses activations finales

On répète la préparation d'échantillon comme dans l'exemple 3, à la seule différence que l'on a fait varier la température d'activation entre 180° et 300°C : 180°C pour l'exemple 4, 200°C, pour l'exemple 5, 220°C (repris à l'exemple 3), 250°C pour l'exemple 6, 300°C pour l'exemple 7.

Les caractéristiques comparées de ces produits sont portées au tableau ci-dessous.

Exemples	4	5	3	6	7
Température d'activation (°C)	180	200	220	250	300
Micro-porosité.	0,132	0,17	0,175	0,178	0,185
Paraxylène adsorbé	0,0506	0,065	0,066	0,062	0,051
PX/OX	2,91	4,21	2,64	2,17	1,45
PX/MX	3,06	3,11	2,60	2,01	1,55
PX/EB	2,00	2,37	2,75	2,76	2,34
PX/Tol	2,28	1,55	1,94	1,90	1,19
Perte au feu (%)	7,7	6,6	5,2	4,4	2,4

L'objectif préféré de sélectivité PX/OX et PX/MX d'au moins 2,5 est satisfait pour ces zéolites lorsque la perte au feu (en gros, la teneur en eau) mesurée après l'étape d'activation du produit échangé est de 5,2 à 7,7 %, ce qu'on atteint pratiquement par activation thermique à une température située entre 180 et 220°C.

L'objectif préféré de sélectivité PX/EB d'au moins 2,5 est satisfait pour ces zéolites lorsque la perte au feu (en gros, la teneur en eau) est de 4,4 à 5,2 %, ce qu'on atteint pratiquement par activation thermique à une température située entre 220 et 250°C.

L'activation à 250°C altère qu'un peu ces performances, le produit restant néanmoins intéressant pour traiter des coupes plutôt riches en *thylbenzène*.

EXEMPLE 8

On prépare des échantillons d'agglomérés comme indiqué à l'exemple 3 que l'on échange au potassium puis selon le mode opératoire ci-dessous :

Sur un aggloméré dont le liant a été zéolitisé, on opère un échange poussé au potassium au moyen d'une solution de KCl 1 M à 25 °C en 4 étapes successives. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 20 ml/g et l'échange est poursuivi pendant 4 heures à chaque fois. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sel. Le produit obtenu présente un taux d'échange en potassium de 97,5 %. On lui fait alors subir 2 opérations d'échange au baryum identiques à celles décrites à l'exemple 1. Après toutes ces opérations, le solide est enfin activé à une température de 200°C pendant 2 heures sous courant d'azote. Il présente les caractéristiques suivantes :

taux d'échange en baryum	74,3 %
taux d'échange en potassium	24 %
capacité d'adsorption en toluène	15 %
volume microporeux	0,174 cm ³ /g
perte au feu à 900 °C	6,4 %

L'adsorbant ainsi préparé répond au test de sélectivité avec les valeurs suivantes :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	3,82
PX/MX	3,01
PX/EB	2,42
PX/Tol	1,72

La quantité de paraxylène adsorbé pendant le test est de 0,06 cm³/g.

EXEMPLE 9

On agglomère 950 grammes (équivalent calciné) d'une zéolite X de rapport Si/Al = 1,12 dont la synthèse est inspirée de "Investigation on the crystallization of X-type zeolites" de H. Lechert, Zeolites, 1991, vol. 11 pp. 720-728, avec 170 grammes (équivalent calciné) de kaolinite des Charentes, 6 grammes de carboxyméthylcellulose et la quantité d'eau adéquate pour pouvoir extruder correctement la pâte obtenue. Les extrudés sont ensuite séchés puis calcinés à une température de 600°C pendant 2 heures sous courant d'azote sec. On procède alors à un concassage de manière à ramener le diamètre équivalent des particules à 0,7 mm.

Les concassés ainsi obtenus sont soumis au traitement d'échange baryum décrit dans l'exemple 1 et activés thermiquement à une température de 220°C pendant 2 heures. Le produit ainsi obtenu a une perte au feu de 5,2 % et une capacité d'adsorption de toluène de 13,7 % (volume microporeux 0,159 cm³/g).

5 L'adsorbant répond au test de sélectivité avec les valeurs suivantes :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,52
PX/MX	2,50
PX/EB	2,62
PX/Tol	1,78

La quantité de paraxylène adsorbé pendant le test est de 0,059 cm³/g,

EXEMPLE 10

L'adsorbant préparé à l'exemple 3 est soumis à un test de sélectivité identique en utilisant le paradiéthylbenzène comme désorbant et on trouve les

10 valeurs suivantes :

Isomères	Sélectivité
PX/OX	2,65
PX/MX	2,58
PX/EB	2,70
PX/PDEB	1,12

REVENDEICATIONS

1. Adsorbants zéolitiques agglomérés comprenant au moins 70 % et de préférence au moins 80 % de faujasite de rapport atomique Si/Al tel que $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,15$ dont les sites échangeables sont occupés au moins à 70% par des ions baryum et éventuellement jusqu'à 30 % par du potassium (le complément éventuel étant généralement assuré par des ions alcalins ou alcalino-terreux autres que le baryum et le potassium) et agglomérés avec un liant.

2. Adsorbants selon la revendication 1 agglomérés avec un liant zéolitisable, de préférence une argile de la famille du kaolin telle que la kaolinite ou l'halloysite.

3. Adsorbants selon la revendication 1 ou 2 dont le taux global d'échange en baryum seul ou en baryum+potassium est supérieur ou égal à 90 %.

4. Adsorbants selon la revendication 1 à 3 dont la perte au feu mesurée à 900 °C est comprise entre 4,0 et 7,7 %, et de préférence entre 5,2 et 7,7 %.

5. Procédé d'obtention des adsorbants tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 comprenant les étapes suivantes :

a/ agglomération de poudre de zéolite avec un liant,

b/ calcination de l'aggloméré

c/ zéolitisation éventuelle du liant par immersion de l'aggloméré dans une liqueur alcaline, soude ou mélange de soude et de potasse,

d/ échange au baryum et éventuellement au potassium

e/ activation.

6. Procédé d'obtention d'adsorbants selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'activation à l'étape e/ est une activation thermique exécutée à une température de 180 à 250 °C.

7. Procédé d'obtention d'adsorbants à liant zéolitisable selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que la solution alcaline de l'étape c/ a une concentration d'au moins 0,5 M.

8. Procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C₈ aromatiques en phase liquide, par adsorption du paraxylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en présence d'un désorbant.

9. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 8 de type lit mobile simulé.

10. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 9 de type contre-courant simulé.

11. Procédé de récupération de paraxylène selon la revendication 9 de type co-courant simulé.

12. Procédé de récupération de paraxylène à partir de coupes d'isomères C_8 aromatiques en phase gazeuse, par adsorption du paraxylène au moyen d'un adsorbant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en présence d'un désorbant.

- 5 13. Procédé de récupération de paraxylène selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 dans lequel le désorbant est le toluène ou le paradiéthylbenzène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. national Application No

PCT/FR 98/01818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J20/18 C07C15/08 C07C7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 531 191 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 March 1993 see page 5, line 34 - page 6, line 7 & US 5 629 467 A (HOTIER ET AL) 13 May 1997 cited in the application -----	1,8-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 1998

Date of mailing of the international search report

17/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01818

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0531191 A	10-03-1993	FR 2681066 A	12-03-1993
		FR 2693186 A	07-01-1994
		FR 2693187 A	07-01-1994
		CA 2077635 A	06-03-1993
		CN 1072922 A, B	09-06-1993
		DE 69202944 D	20-07-1995
		DE 69202944 T	02-11-1995
		DK 531191 T	13-11-1995
		ES 2076017 T	16-10-1995
		JP 5201886 A	10-08-1993
		NO 177386 B	29-05-1995
		US 5401476 A	28-03-1995
		US 5629467 A	13-05-1997
		US 5284992 A	08-02-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den...de Internationale No

PCT/FR 98/01818

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B01J20/18 C07C15/08 C07C7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C C01B B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 531 191 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 mars 1993 voir page 5, ligne 34 - page 6, ligne 7 & US 5 629 467 A (HOTIER ET AL) 13 mai 1997 cité dans la demande -----	1,8-13

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 novembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/11/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Geyt, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 98/01818

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0531191 A	10-03-1993	FR 2681066 A	12-03-1993
		FR 2693186 A	07-01-1994
		FR 2693187 A	07-01-1994
		CA 2077635 A	06-03-1993
		CN 1072922 A,B	09-06-1993
		DE 69202944 D	20-07-1995
		DE 69202944 T	02-11-1995
		DK 531191 T	13-11-1995
		ES 2076017 T	16-10-1995
		JP 5201886 A	10-08-1993
		NO 177386 B	29-05-1995
		US 5401476 A	28-03-1995
		US 5629467 A	13-05-1997
		US 5284992 A	08-02-1994
